

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-246974

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

C23C 16/50

(21)Application number : 10-053659

(71)Applicant : NISSIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1998

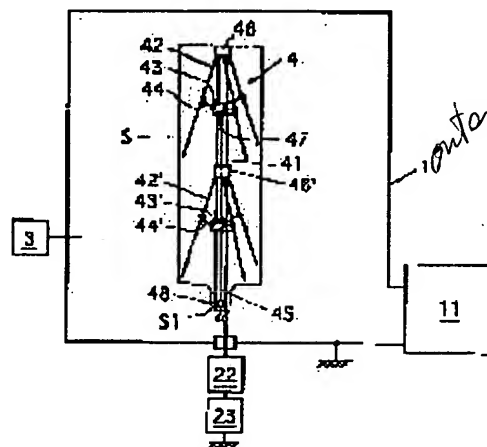
(72)Inventor : MURAKAMI YASUO  
NAKAHIGASHI TAKAHIRO

## (54) PLASMA CVD METHOD, PLASMA CVD DEVICE AND ELECTRODE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a plasma CVD method capable of uniformly or almost uniformly forming a film on the outer surface of a hollow object regardless of its shape, to provide a device therefor and to provide an electrode usable therefor.

**SOLUTION:** This plasma CVD method is the one in which an inside electrode 4 arranged at the inner cavity of a hollow object S and an outside electrode 1 arranged at the outside are used, as the inside electrode 4, the one capable selectively assuming a reduced shape capable of passing the opening part S1 of the hollow object S or an expanded shape previously decided in according to the volume and shape of the inner cavity of the object S is used, at the time of forming a film on the outer surface of the object S, the inside electrode 4 is formed into a reduced shape, is passed through the opening part S1 of the object S and is inserted into the inner cavity of the object S, and after that, in a state in which the inside electrode 4 is formed into an expanded shape and is set to the inside of the object S, the space between the inside electrode 4 and the outside electrode 1 is impressed with electric power for gas plasmatizing to form a film on the outer surface of the object S.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】特開平11-246974  
(43)【公開日】平成11年(1999)9月14日  
(54)【発明の名称】プラズマCVD法、プラズマCVD装置及び電極  
(51)【国際特許分類第6版】

C23C 16/50

【FI】

C23C 16/50

【審査請求】未請求  
【請求項の数】21  
【出願形態】OL  
【全頁数】14  
(21)【出願番号】特願平10-53659  
(22)【出願日】平成10年(1998)3月5日  
(71)【出願人】  
【識別番号】000003942  
【氏名又は名称】日新電機株式会社  
【住所又は居所】京都府京都市右京区梅津高畝町47番地  
(72)【発明者】  
【氏名】村上 泰夫  
【住所又は居所】京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内  
(72)【発明者】  
【氏名】中東 孝浩  
【住所又は居所】京都市右京区梅津高畝町47番地 日新電機株式会社内  
(74)【代理人】  
【弁理士】  
【氏名又は名称】谷川 昌夫

(57)【要約】

【課題】形状にかかわらず中空物品の外表面に均一に又は略均一状に成膜できるプラズマCVD法、装置及びこれらに用いることができる電極を提供する。  
【解決手段】中空物品Sの内腔に配置する内部電極4と外部に配置する外部電極1とを用い、内部電極4として、中空物品Sの開口部S1を通過させることができる縮小形状又は物品Sの内腔の容積及び形状に応じて予め定めた拡大形状を選択的にとることができるものを用い、物品Sの外表面への成膜にあたり内部電極4を縮小形状として物品Sの開口部S1を通して物品S内腔に挿入した後、内部電極4を拡大形状として物品S内に設置した状態で、内部電極4及び外部電極1間にガスプラズマ化用電力を供給して物品Sの外表面に成膜するプラズマCVD法、プラズマCVD装置及び電極4。

【特許請求の範囲】

【請求項1】成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD法であり、前記ガスプラズマ化用電力を供給する電極として前記中空物品の内腔に配置する内部電極と外部に配置する外部電極とを用い、前記内部電極として、前記中空物品の開口部を通過させることができる縮小形状又は該物品の内腔の容積及び形状に応じて予め定めた拡大形状を選択的にとることができるものを用い、該物品外表面への成膜にあたり該内部電極を前記縮小形状として該物品の開口部を通して該物品内腔に挿入した後、該内部電極を前記拡大形状として該物品内に設置した状態で、該内部電極及び前記外部電極間に前記ガスプラズマ化用電力を供給して該物品の外表面に成膜することを特徴とするプラズマCVD法。  
【請求項2】前記内部電極として開閉操作可能なものを用い、前記物品へ成膜にあたり、該内部電極を閉じ状態とすることで前記縮小形状として該物品の開口部から該物品内腔に挿入した後、開き状態とすることで前記拡大形状として該物品内に設置し、該内部電極と前記外部電極間に前記ガスプラズマ化用電力を供給して該物品の外表面に成膜する請求項1記載のプラズマCVD法。  
【請求項3】前記内部電極として形状記憶合金からなり、記憶形状をとる温度で前記拡大形状に設定され、それより低温の変形させることが可能な温度で変形させて前記縮小形状に設定できるものを用い、前記被成膜物品への成膜にあたり、該内部電極を前記低温下に前記縮小形状に変形させて該物品の開口部を通して該物品内腔に挿入した

後、該内部電極を前記記憶形状をとる温度にして前記拡大形状に戻し、該内部電極と前記外部電極との間に前記ガスプラズマ化用電力を供給して該物品の外表面に成膜する請求項1記載のプラズマCVD法。

【請求項4】成膜中、前記形状記憶合金からなる内部電極を前記拡大形状に維持するように該内部電極を温度制御する請求項3記載のプラズマCVD法。

【請求項5】前記内部電極として少なくとも外表面が導電性を有する袋状電極であって内部に流動物を入れることで膨らませて前記拡大形状に設定でき、内部から該流動物を出しておくことで前記縮小形状に設定できるものを用い、前記物品への成膜にあたり、該袋状電極を前記縮小形状にして該物品開口部から該物品内腔へ挿入した後、該袋状電極内に流動物を入れて膨らませることで前記拡大形状として該物品内に設置し、該内部電極と前記外部電極間に前記ガスプラズマ化用電力を供給して該物品の外表面に成膜する請求項1記載のプラズマCVD法。

【請求項6】成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD法であり、前記ガスプラズマ化用電力を供給する電極として前記中空物品の内腔に配置する内部電極と外部に配置する外部電極とを用い、前記内部電極材として前記中空物品の開口部を通して該物品の内外に流動できる導電性流動物を採用し、該物品外表面への成膜にあたり、該導電性流動物を該物品開口部から該物品内腔に流入させて前記内部電極を形成し、該内部電極及び前記外部電極間に前記ガスプラズマ化用電力を供給して該物品の外表面に成膜することを特徴とするプラズマCVD法。

【請求項7】前記ガスプラズマ化用電力として、13.56MHz以上の所定周波数の基本高周波電力に該所定周波数の1万分の1以上10分の1以下の範囲の変調周波数で振幅変調を施した状態のものを用いる請求項1から6のいずれかに記載のプラズマCVD法。

【請求項8】前記成膜原料ガスとして炭化水素化合物ガス及びフッ化炭素化合物ガスを含むガスを用いて炭素膜を形成する請求項1から7のいずれかに記載のプラズマCVD法。

【請求項9】成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD装置であり、前記ガスプラズマ化用電力を供給する電極として前記中空物品の内腔に配置する内部電極と外部に配置する外部電極とを備えており、前記内部電極は、前記中空物品の開口部を通過させることができる縮小形状又は該物品の内腔の容積及び形状に応じて予め定めた拡大形状を選択的にとることができることを特徴とするプラズマCVD装置。

【請求項10】前記内部電極は開閉操作可能なものであり、閉じ状態とすることで前記縮小形状に設定でき、開き状態とすることで前記拡大形状に設定できる請求項9記載のプラズマCVD装置。

【請求項11】前記内部電極は形状記憶合金からなり、記憶形状をとる温度で前記拡大形状に設定され、それより低温の変形させることが可能な温度で変形させて前記縮小形状に設定できる請求項9記載のプラズマCVD装置。

【請求項12】成膜中、前記形状記憶合金からなる内部電極を前記拡大形状に維持するように該内部電極を温度制御する装置を備えている請求項11記載のプラズマCVD装置。

【請求項13】前記内部電極は少なくとも外表面が導電性を有する袋状電極であって内部に流動物を入れることで膨らませて前記拡大形状に設定でき、内部から該流動物を出しておくことで前記縮小形状に設定できるものである請求項9記載のプラズマCVD装置。

【請求項14】成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD装置であり、前記ガスプラズマ化用電力を供給する電極として前記中空物品の内腔に配置する内部電極と外部に配置する外部電極とを備えており、前記内部電極は、前記中空物品の開口部を通して該物品の内外に流動でき、該物品の内腔に流入させて前記内部電極に形成できる導電性流動物を含んでいることを特徴とするプラズマCVD装置。

【請求項15】前記内部電極と外部電極間にガスプラズマ化用電力を供給するための手段として、13.56MHz以上の所定周波数の基本高周波電力に該所定周波数の1万分の1以上10分の1以下の範囲の変調周波数で振幅変調を施した状態の電力を供給できるものを備えている請求項9から14のいずれかに記載のプラズマCVD装置。

【請求項16】成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVDにおいて、前記中空物品の内腔に配置され、該中空物品の外部に配置される外部電極との間に前記ガスプラズマ化用電力を供給される内部電極であり、該物品の開口部を通過させることができる縮小形状又は該物品の内腔の容積及び形状に応じて予め定めた拡大形状を選択的にとることができることを特徴とする電極。

【請求項17】開閉操作可能なものであり、閉じ状態とすることで前記縮小形状に設定でき、開き状態とすることで前記拡大形状に設定できる請求項16記載の電極。

【請求項18】形状記憶合金からなり、記憶形状をとる温度で前記拡大形状に設定され、それより低温の変形させることが可能な温度で変形させて前記縮小形状に設定できる請求項16記載の電極。

【請求項19】前記拡大形状を維持するための温度制御装置を備えている請求項18記載の電極。

【請求項20】少なくとも外表面が導電性を有する袋状電極であって内部に流動物を入れることで膨らませて前記拡大形状に設定でき、内部から該流動物を出しておくことで前記縮小形状に設定できる請求項16記載の電極。

【請求項21】成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVDにおいて、前記中空物品の内腔に配置され、該中空物品の外部に配置される外部電極との間に前記ガスプラズマ化用電力を供給される内部電極であり、該物品の開口部を通して該物品の内外に流動でき、該物品の内腔に流入させて前記内部電極に形成できる導電性流動物を含んでいることを特徴とする電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するためのプラズマCVD法、この方法に用いることができるプラズマCVD装置及び電極に関する。

【0002】

【従来の技術】食品分野や医薬品分野等で用いられる容器の材料として樹脂が多用されている。樹脂製品は軽量で耐衝撃性に優れ、さらに安価であること等の利点を有する。ところが、樹脂製の容器はガスバリア性が悪いために内容物が酸化したり、内容物に含まれる2酸化炭素ガス等のガスが外部に放出され易いという難点を有する。また、比較的軟質であることから他物品との接触により傷が付き易い。

【0003】このため、近年DLC膜等の硬質な炭素膜の優れた耐摩耗性、ガスバリア性等の特性に着目して、樹脂容器の表面に硬質な炭素膜を形成することが試みられている。例えば特開平8-53117号公報によると、容器の外形と略相似形で該容器より若干大きい空所を有する中空状の外部電極内に膜形成すべき容器を設置し、該容器内に該容器の口部から挿入可能な細いロッド状の内部電極を挿入、設置して、該内部電極をガスノズルとして用いて該容器内部に成膜原料ガスを導入するとともに該両電極間にガスプラズマ化用の高周波電力を供給することで、該容器内表面に炭素膜を形成する方法及び装置が開示されている。また、この方法及び装置を用いると、容器の外表面に沿った形の外部電極に負の自己バイアスが発生して該容器内表面に均一に成膜できるとしている。また、放電領域が狭いため効率良く排気を行えとともに成膜原料ガスが少なく済み、生産性が良好であるとしている。

【0004】また、容器状の被成膜物品の外表面に炭素膜等の膜を形成するための装置としては、図9に示すようなプラズマCVD装置が用いられている。この装置は、排気装置11が接続された真空チャンバ1を有し、該チャンバ1は接地電位とされる。該チャンバ1内には複数のロッド状の内部電極21が導電性の支持部材21'上に立設されたものが設置されている。内部電極21及び導電性支持部材21'はチャンバ1と電気的に絶縁されている。内部電極21には支持部材21'を介してマッチングボックス22及び高周波電源23がこの順に接続されている。また、真空チャンバ1には成膜原料ガスのガス供給部3が接続されている。ガス供給部3には、マスフローコントローラ、弁及びガス源が含まれるが、これらは図示を省略している。

【0005】この装置を用いて、容器状の被成膜物品Sすなわち開口部を有する中空物品Sの外表面に成膜するにあたっては、被成膜物品Sをチャンバ1内に搬入し、内部電極21に被せてこれに支持させる。次いで、排気装置11の運転にてチャンバ1内を所定圧力に減圧し、ガス供給部3からチャンバ1内へ成膜原料ガスを導入するとともに、高周波電源23からマッチングボックス22を介して内部電極21にガスプラズマ化用の高周波電力を供給し、前記導入した原料ガスをプラズマ化する。このプラズマの下で容器状の被成膜物品Sの外表面に成膜が行われる。なお、1パッチで内部電極21の数に応じた数の被成膜物品Sの成膜処理を行える。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開平8-53117号公報が教えるプラズマCVD法及び装置によると、容器内表面に炭素膜を形成するため他物品との接触による損傷防止効果は得られない。また、前記図1のプラズマCVD装置を用いた成膜では、高周波電力が供給される内部電極が被成膜物品の開口部の内径より細いロッド状のものであるため、物品壁を介して該内部電極の周囲に形成されるプラズマシースが、被成膜物品の形状によってはその外表面の形状に沿ったものにならず、該外表面に均一に成膜を行い難い場合がある。なお、真空チャンバ内全体に放電を生じさせるため、排気効率が悪いとともに成膜原料ガスを多量に必要とし、これらのことから生産性が悪いという難点もある。

【0007】そこで、本発明は、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD法、プラズマCVD装置並びにかかる方法及び装置に用いることができる電極であって、該物品の形状にかかわらずその外表面に均一に又は略均一状に成膜できるプラズマCVD法、プラズマCVD装置並びにかかる方法及び装置に用いることができる電極をそれぞれ提供することを課題とする。

【0008】また、本発明は、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD法、プラズマCVD装置並びにかかる方法及び装置に用いることができる電極であって、生産性良く成膜できるプラズマCVD法、プラズマCVD装置並びにかかる方法及び装置に用いることができる電極をそれぞれ提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明は、成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD法であり、前記ガスプラズマ化用電力を供給する電極として前記中空物品の内腔に配置する内部電極と外部に配置する外部電極とを用い、前記内部電極として、前記中空物品の開口部を通過させることができる縮小形状又は該物品の内腔の容積及び形状に応じて予め定めた拡大形状を選択的にとることができるものを用い、該物品外表面への成膜にあたり該内部電極を前記縮小形状として該物品の開口部を通して該物品内腔に挿入した後、該内部電極を前記拡大形状として該物品内に設置した状態で、該内部電極及び前記外部電極間に前記ガスプラズマ化用電力を供給して該物品の外表面に成膜することの特徴とするプラズマCVD法を提供する(本発明の第1のプラズマCVD法)。

【0010】また、前記課題を解決するために本発明は、成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD装置であり、前記ガスプラズマ化用電力を供給する電極として前記中空物品の内腔に配置する内部電極と外部に配置する外部電極とを備えており、前記内部電極は、前記中空物品の開口部を通過させることができる縮小形状又は該物品の内腔の容積及び形状に応じて予め定めた拡大形状を選択的にとることができることを特徴とするプラズマCVD装置を提供する(本発明の第1のプラズマCVD装置)。

【0011】また、前記課題を解決するために本発明は、成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVDにおいて、前記中空物品の内腔に配置さ

れ、該中空物品の外部に配置される外部電極との間に前記ガスプラズマ化用電力を供給される内部電極であり、該物品の開口部を通過させることができる縮小形状又は該物品の内腔の容積及び形状に応じて予め定めた拡大形状を選択的にとることができることを特徴とする電極を提供する(本発明の第1の電極)。

【0012】前記本発明の第1のプラズマCVD法、プラズマCVD装置及び電極によると、中空の被成膜物品の内腔に配置された電極を拡大形状として該物品内腔の容積や形状に応じたものに設定することで、該物品の外表面に沿った又は略沿った領域にプラズマシースを形成することができ、該表面に均一に又は略均一状に膜を形成することができる。

【0013】またこれにより、開口部の内径に比して本体内腔の径が比較的大きい中空物品や、湾曲等した不規則な形状の中空物品に対しても、前記内部電極の縮小形状及び拡大形状を該物品の形状に合わせて設定できるようにしておくことにより、該物品の外表面に均一に又は略均一状に膜形成できる。本発明における被成膜物品である中空物品は、少なくとも1の開口部を有する中空のものであればよいが、前記内部電極に沿って形成されるプラズマシース内に該物品の外表面を入れることができる程度の肉厚の物品を対象にできる。

【0014】前記本発明の第1の電極及び本発明の第1のプラズマCVD装置における内部電極は、例えば開閉操作可能なものであり、閉じ状態とすることで前記縮小形状に設定でき、開き状態とすることで前記拡大形状に設定できるものとする。また同様に、前記本発明の第1の方法において、例えば前記内部電極として開閉操作可能なものを用い、前記物品へ成膜にあたり、該内部電極を閉じ状態とすることで前記縮小形状として該物品の開口部から該物品内腔に挿入した後、開き状態とすることで前記拡大形状として該物品内に設置し、該内部電極と前記外部電極間に前記ガスプラズマ化用電力を供給して該物品の外表面に成膜することができる。

【0015】前記開閉操作可能な内部電極としては、中心部材と、これに開閉可能に連結した開閉部材と、該開閉部材を開閉する駆動部とを備えており、該駆動部により前記縮小形状又は前記拡大形状に設定できるものを例示できる。さらにこのような内部電極として、■傘骨状に開閉できるもの、■可撓性のシート状電極部材を物品内腔の内壁面に沿って繰り出すことで開き、巻き取ることで閉じるものなどを例示できる。

【0016】■の傘状に開閉できる内部電極については、さらに具体例として、ロッド形状の中心部材の周囲に開閉部材を所定中心角度間隔で複数個配置し、各開閉部材の一端を該中心部材の所定部位に回動可能に連結するとともに他端を該中心部材に摺動可能に嵌めたリング部材に回動可能に連結し、該リング部材にそれを中心部材上で摺動させるための駆動部材を連結し、該駆動部材で該リング部材を摺動させることで前記開閉部材を閉じて前記縮小形状に設定でき、該開閉部材を開くことで前記拡大形状に設定できる内部電極を挙げることができる。この場合、該複数個の開閉部材群とこれが連結されるリング部材は中心部材上に複数段に設けられていてもよい。また、全体を縮小形状又は拡大形状に設定した状態で前記駆動部材を中心部材に動けないように連結するストップ装置を備えていてもよい。

【0017】■の可撓性のシート状電極部材を採用した内部電極のさらに具体例として、前記物品開口部を通過可能な外筒体と、該外筒体内に回転可能に支持された中心軸棒(中心部材)と、該軸棒に一端を接続され、該軸棒の回転操作により前記外筒体に形成したスリットを通過して外筒体の内外に移動できる可撓性のシート状電極部材とを備え、該中心軸棒の巻き取り回転操作により該シート状電極部材を巻き取ることで前記縮小形状に設定でき、該中心軸棒の繰り出し回転操作により該シート状電極部材を前記物品内腔の内壁面に沿って繰り出すことで前記拡大形状に設定できる内部電極を挙げることができる。

【0018】また、本発明の第1の電極及び本発明の第1の装置における内部電極は、形状記憶合金からなり、記憶形状をとる温度で前記拡大形状に設定され、それより低温の変形させることが可能な温度で変形させて前記縮小形状に設定できるものとする。また同様に、前記本発明の第1の方法において、前記内部電極として形状記憶合金からなり、記憶形状をとる温度で前記拡大形状に設定され、それより低温の変形させることが可能な温度で変形させて前記縮小形状に設定できるものを用い、前記被成膜物品への成膜にあたり、該内部電極を前記低温下に前記縮小形状に変形させて該物品の開口部を通して該物品内腔に挿入した後、該内部電極を前記記憶形状をとる温度にして前記拡大形状に戻し、該内部電極と前記外部電極との間に前記ガスプラズマ化用電力を供給して該物品の外表面に成膜することができる。

【0019】このような形状記憶合金からなる電極としては、代表的には、該形状記憶合金の母相状態で前記拡大形状をとり、マルテンサイト相状態で前記縮小形状に変形できるものを挙げることができる。いずれにしても、必要に応じ前記拡大形状や縮小形状に設定するために、成膜中及び(又は)成膜前、特に成膜中は該内部電極を温度制御してもよい。そしてそのために、前記拡大形状及び(又は)縮小形状に設定するための温度制御装置を内部電極に設けてもよい。このような温度制御装置として内部電極に組み合わせたヒータ及び(又は)クーラを含むもの、内部電極に形成した流体通路に温度制御されたガスや液体の流体を流通させるもの、内部電極内に封入した温度制御用のガス、液体の流体を含むもの、さらには該封入した流体の温度制御のためのヒータ及び(又は)クーラを組み合わせたもの、これらの適当な組み合わせ等を例示できる。

【0020】形状記憶合金としては、これに限定されるものではないが、Ti-Ni系合金、Cu-Zn-Al系合金の他、Cu-Al-Ni系合金、Cu-Zn系合金、In-Tl系合金、Ni-Al系合金、Fe-Pd系合金等の中から適当なものを採用できる。例えば、プラズマCVDにおける成膜温度(25℃~100℃程度)で母相状態をとる材料及び組成比を用いることができる。できれば望ましい。

【0021】また、前記本発明の第1の電極及び本発明の第1の装置における内部電極は、少なくとも外表面が導電性を有する袋状電極であって内部に流動物を入れることで膨らませて前記拡大形状に設定でき、内部から該流動物を出しておくことで前記縮小形状に設定できるものとする。また同様に、前記本発明の第1の方法において、前記内部電極として少なくとも外表面が導電性を有する袋状電極であって内部に流動物を入れることで膨らませて前記拡大形状に設定でき、内部から該流動物を出しておくことで前記縮小形状に設定できるものを用い、前記物品への成膜にあたり、該袋状電極を該物品開口部から該物品内腔へ挿入した後、該袋状電極内に流動物を入れて膨らませることで前記拡大形状として該物品内に設置し、該内部電極と前記外部電極間に前記ガスプラズマ化用電力を供給して該物品の外表面に成膜することができる。

【0022】かかる袋状電極は伸縮自在の導電性シート(例えば導電性ゴムシート)や伸縮性はなくても折り畳むなどして圧縮できる導電性シートからなるものを例示できる。該袋状電極は全体が導電性を有するものでも、外表面のみが導電性を有するようなもの(例えば外表面に導電性膜を形成したり、導電性物質をコーティングしたもの)でもよく、いずれにしても少なくとも外表面は導電性を有するものとする。

【0023】前記導電性ゴムとしては、これに限定されるものではないが、ブタジエンスチレン共重合体(SBR)、ポリブタジエン(BR)、エチレンプロピレンジエン三元共重合体(EPDM)、シリコンゴム、フッ素ゴム等のゴムにカーボンブラック粉末、グラファイト粉末、金属粉末、金属繊維等の導電性フィラーを配合したものや、構造的に導電性をもたせたポリアセチレン等を例示できる。

【0024】袋状電極内に入れる流動物は、液体、ガス等の流体でも、固体粒子(前記中空物品の開口部の内径より小さい粒子)からなるものでもよい。袋状電極がその全体が導電性を有するような場合において、内腔へ入れた流動物を介して電力を供給しようとする場合は、該流動物は導電性流動物とすればよい。導電性流動物としては常温で液状の水銀の他、例えば鉄粉等の導電性粉体を懸濁した液体等を用いることができる。この場合、成膜中に該粉体が沈殿し難いように、なるべく高い粘度を有する液体に該粉体を懸濁することが望ましい。また、導電性粉体や導電性粒子等の導電性固体からなる流動物を用いることもできる。

【0025】また、前記課題を解決するために本発明は、成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD法であり、前記ガスプラズマ化用電力を供給する電極として前記中空物品の内腔に配置する内部電極と外部に配置する外部電極とを用い、前記内部電極材として前記中空物品の開口部を通して該物品の内外に流動できる導電性流動物を採用し、該物品外表面への成膜にあたり、該導電性流動物を該物品開口部から該物品内腔に流入させて前記内部電極を形成し、該内部電極及び前記外部電極間に前記ガスプラズマ化用電力を供給して該物品の外表面に成膜することを特徴とするプラズマCVD法を提供する(本発明の第2のプラズマCVD法)。

【0026】また、前記課題を解決するために本発明は、成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD装置であり、前記ガスプラズマ化用電力を供給する電極として前記中空物品の内腔に配置する内部電極と外部に配置する外部電極とを備えており、前記内部電極は、前記中空物品の開口部を通して該物品の内外に流動でき、該物品の内腔に流入させて前記内部電極に形成できる導電性流動物を含んでいることを特徴とするプラズマCVD装置を提供する(本発明の第2のプラズマCVD装置)。

【0027】また、前記課題を解決するために本発明は、成膜原料ガスに電力を供給して該ガスをプラズマ化し、該プラズマの下で、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVDにおいて、前記中空物品の内腔に配置され、該中空物品の外部に配置される外部電極との間に前記ガスプラズマ化用電力を供給される内部電極であり、該物品の開口部を通して該物品の内外に流動でき、該物品の内腔に流入させて前記内部電極に形成できる導電性流動物を含んでいることを特徴とする電極を提供する(本発明の第2の電極)。

【0028】前記本発明の第2のプラズマCVD法及び装置によると、導電性流動物を中空物品の内腔に流入させて該内腔を満たした状態又は略満たした状態で内部電極を形成させることにより、該物品の外表面に沿った又は略沿った領域にプラズマシースを形成することができ、該表面に均一に又は略均一状に膜を形成することができる。

【0029】このような導電性流動物としては、中空物品の開口部の内径より小さい径を有する鉄、ステンレススチール、アルミニウム等の導電性材料製の固体粒子(粒状、粉状、フレーク状等の粒子)、導電性の液体等の導電性流体及びこれらの組み合わせを例示できる。前記導電性流体としては、前述した常温で液状の水銀、鉄粉等の導電性粉体を懸濁した液体等を用いることができる。この場合、成膜中に該粉体が沈殿し難いように、なるべく高い粘度を有する液体に該粉体を懸濁することが望ましい。

【0030】いずれにしても中空物品の内腔壁面に導電性流動物が吸着しないように、該内壁面との間に合成樹脂等からなるシート等を介在させて該物品内に該流動物を流入させてもよい。また、例えば合成樹脂フィルムからなる袋を先に物品内に挿入しておいて、この袋の中に導電性流動物を入れることで内部電極を構成するようにしてもよい。

【0031】物品内腔に流入させた導電性流動物に電力を供給するにあたっては、物品開口部を通して該導電性流動物に電極部材を挿入し、該電極部材を介して電力を供給するようにしてもよい。前記本発明の第1及び第2のプラズマCVD法及び装置における外部電極は、前記中空物品を設置し、前記プラズマを形成するプラズマ生成室それ自体を外部電極としてもよいし、プラズマ生成室内において該物品の外側に配置した電極でもよい。

【0032】また、前記内部電極及び外部電極のいずれをガスプラズマ化用電力を供給するための電源に接続される側の電極としてもよいが、普通には該内部電極を該電源に接続される側の電極とし、該外部電極を接地電極とすればよい。また、前記本発明の第1及び第2のプラズマCVD法及び装置において、ガスプラズマ化用電力としては、高周波電力及び直流電力のいずれも用いることができる。

【0033】前記第1及び第2のプラズマCVD法において、ガスプラズマ化用電力として高周波電力を用いる場合、該電力を13.56MHz以上の所定周波数の基本高周波電力に該所定周波数の1万分の1以上10分の1以下の範囲の変調周波数で振幅変調を施した状態のものとすることができる。また、前記第1及び第2のプラズマCVD装置において、前記内部電極と外部電極間にガスプラズマ化用電力を供給するための手段として、13.56MHz以上の所定周波数の基本高周波電力に該所定周波数の1万分の1以上10分の1以下の範囲の変調周波数で振幅変調を施した状態の電力を供給できるものを備えることができる。

【0034】成膜原料ガスのプラズマ化のために供給する電力をこのような変調を施した高周波電力とすることにより、高密度のプラズマが得られ、これにより反応率が向上し、低温で成膜できる。また、このような変調を施すことにより、被成膜物品である中空物品の外表面での反応が進み、膜密着性を向上させることができるとともに成膜速度を向上させることができる。これにより、生産性を向上させることができる。さらに、後述するように炭素膜を形成する場合は、該膜の潤滑性を向上させることができる。

【0035】変調前の基本高周波電力の波形は、サイン波、矩形波、のこぎり波、三角波等のいずれでもよい。また、前記振幅変調は電力供給のオン・オフによるパルス変調とすることができ、この他パルス状の変調でもよい。基本高周

波電力として13.56MHz以上のものを用いるのは、これより小さくなってくるとプラズマ密度が不足しがちになるからである。また、基本高周波電力の周波数は高周波電源コスト等からして例えば500MHz程度までとすればよい。

【0036】また、変調周波数として前記範囲のものを用いるのは、変調周波数が基本高周波電力の周波数の1万分の1より小さくなってくると成膜速度が急激に低下するからであり、10分の1より大きくなってくるとマッチングがとり難くなり、膜厚均一性が低下するからである。また、前記パルス変調のデューティ比(オン時間/オン時間+オフ時間)は10%~90%程度とすればよい。これは、10%より小さくなってくると成膜速度が低下するからであり、90%より大きくなってくると電力供給時間が長くなりすぎ変調高周波電力によるプラズマ密度向上効果が少なくなるからである。

【0037】前記第1及び第2のプラズマCVD法及び装置においては、成膜原料ガスとして、メタン( $\text{CH}_4$ )、エタン( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、プロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、ブタン( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )、アセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、ベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_6$ )等の炭化水素化合物のガス、及び必要に応じてこれらの炭化水素化合物ガスにキャリアガスとして水素ガス、不活性ガス等を混合したものを用い、中空物品の外表面に炭素膜を形成することができる。

【0038】炭素膜形成の場合の成膜原料ガスとしては、前記炭化水素化合物のガスにフッ化炭素化合物のガスを混合したガスを用いることが望ましい。フッ化炭素化合物ガスとしてはテトラフルオロメタン( $\text{CF}_4$ )ガス、ヘキサフルオロエタン( $\text{C}_2\text{F}_6$ )ガス、オクタフルオロシクロブタン( $\text{C}_4\text{F}_8$ )ガスを挙げることができる。炭素膜形成にあたり、炭化水素化合物のガスにフッ化炭素化合物のガスを混合して用いることにより、成膜速度を向上させることができる。これにより生産性を向上させることができる。また、膜応力の減少による膜密着性の向上、ガスバリア性の向上、潤滑性の向上等の効果も得られる。

【0039】成膜原料ガスとして炭化水素化合物ガスとフッ化炭素化合物ガスとの混合ガスを用いる場合、成膜速度を向上させる上で、前記フッ化炭素化合物ガスの混合比率(フッ化炭素/(フッ化炭素+炭化水素))は重量比で全体の80%程度以下とすることが好ましい。フッ化炭素化合物ガスの混合比率が全体の80%を越えてくると成膜速度向上の効果が余り得られず、フッ化炭素化合物ガスのみでは被成膜物品の材質によってはそれがエッチングされてしまう。フッ化炭素化合物ガスの混合比率はより好ましくは重量比で20%~70%程度である。

【0040】前記炭素膜としては、代表例としてDLC(Diamond Like Carbon)(ダイヤモンド状炭素)膜を挙げることができる。DLC膜は、潤滑性良好であり、また、他物品との摩擦により摩耗し難く、且つ、その厚さを調整することにより、被成膜物品が柔軟性を有するものである場合にも該物品本来の柔軟性を損なわない程度にすることができる。適度な硬度を有する炭素膜である。また、ガスバリア性が良好である。また、その厚さを調整することにより光を透過できるため、中空物品表面に形成しても内容物が見えるものとしてでき、容器目的の中空物品に形成する膜として適している。さらに、比較的低温で形成できる等、成膜を容易に行うことができる。

【0041】プラズマCVD法において成膜原料ガスとして炭素化合物ガスを用い、成膜圧力を100mTorr程度とし、成膜温度を100℃以下にするとDLC膜が形成される。成膜温度を高くするほど形成される膜の硬度が向上し、500℃以上では非常に耐摩耗性に優れる炭素膜が形成される。900℃以上ではダイヤモンド膜が形成される。

【0042】また、前記第1及び第2のプラズマCVD法及び装置においては、複数の内部電極を用い、1バッチで複数個の中空物品への成膜を行うことができ、これにより生産性を向上させることができる。本発明の第1及び第2のプラズマCVD法、装置及び電極による成膜の対象となる被成膜物品の材質は特に限定されないが、被成膜物品がセラミック、ガラス、高分子材料(樹脂、ゴム等)等の電気絶縁性材料からなる中空物品である場合にも、本発明の電極を用いることで該物品の外表面に沿って又は略沿ってプラズマシースを形成することができ、これにより該物品の外表面に均一に又は略均一状に成膜を行うことができる。

【0043】また、DLC膜等の硬質の炭素膜を形成する場合には、比較的低硬度が低く、潤滑性、ガスバリア性に劣る高分子材料からなる中空物品の外表面に膜形成することにより該物品の外表面の耐摩耗性、潤滑性及びガスバリア性を向上させることができる。樹脂としては例えば次のような熱可塑性樹脂を例示できる。すなわち、ビニル系樹脂(ポリ塩化ビニル、ポリ2塩化ビニル、ポリビニルチラート、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルホルマール等)、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエーテル、ポリエステル系樹脂(ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体等)、ABS、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、アクリル系樹脂(ポリメチルメタクリレート、変性アクリル等)、ポリアミド系樹脂(ナイロン6、66、610、11等)、セルロース系樹脂(エチルセルロース、酢酸セルロース、プロピルセルロース、酢酸・酪酸セルロース、硝酸セルロース等)、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、フッ素系樹脂(3フッ化塩化エチレン、4フッ化エチレン、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン、フッ化ビニリデン等)、ポリウレタン等である。

【0044】また、樹脂として例えば次のような熱硬化性樹脂も例示できる。すなわち、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等である。また、ゴムとしては、天然ゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロプレンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム等を例示できる。

【0045】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1は本発明に係るプラズマCVD装置の1例の概略構成を示す図である。この装置は、前記図9の装置において、支持部材21'上に立設されたロッド状内部電極21に代えて、傘骨形状の内部電極4を備えたものである。傘骨形状の内部電極4は、ロッド形状の中心部材41を有し、中心部材41の、成膜時に被成膜中空物品Sの底部に位置する先端部及び中央部には、リング状の固定部材46及び46'が嵌められて固定されている。中心部材41上の固定部材46及び46'のそれぞれに対して物品S開口部S1寄りの部位にはリング部材43及び43'が摺動可能に嵌められている。固定部材46及び46'にはここでは複数本の棒状或いは帯状の開閉部材42及び42'の各一端が等中心角度間隔で回動可能に連結されている。また、開閉部材42及び42'の前記端から離れた部位にはそれぞれ細い棒状の連結部材44及び44'の一端が回動可能に連結されている。さらに、連結部材44及び44'の他端はリング部材43及び43'に回動可能に連結されている。また、中心部材41に外嵌されたリング部材43及び43'は連結部材47により互いに連結されている。また、物品Sの

開口部S1寄りのリング部材43'には駆動部材45が連結されており、該部材45を中心部材41に沿って動かすことでリング部材43及び43'を中心部材41に沿って摺動させることができるようになっている。駆動部材45を図中上方に動かすことで開閉部材42及び42'を開き状態とすることができる。また、駆動部材45を図中下方に動かすことで開閉部材42及び42'を閉じ状態とすることができる。この開き状態、閉じ状態のいずれにおいてもストップ装置48にて駆動部材45を中心部材41に固定できる。ストップ装置48は中心部材41上に設けられたクリップ式のものであるが、これに限定されない。電極4は閉じ状態で中空物品Sの開口部S1を通過させることができる形状となる。また、開き状態で中空物品Sの内腔の略全体にわたり拡がった形状となる。

【0046】なお、マッチングボックス22及び高周波電源23は中心部材41に接続される。また、ここでは被成膜物品Sを内部電極4に支持させているが、別途設けた支持部材に物品Sを支持させることもできる。その他の構成は前記図9の装置と同様であり、実質上同じ部品には同一符号を付してある。

【0047】この装置を用いて中空物品Sの外表面に成膜するにあたっては、当初、内部電極4の開閉部材42及び42'を中心部材41に沿って畳んだ閉じ状態にし、中空物品Sをその開口部S1に電極4を挿入するようにして該電極4に被せ、これに支持させる。次いで、駆動部材45を図中上方に動かすことでリング部材43及び43'を中心部材41に沿って上方に摺動させ、これにより開閉部材42及び42'を、物品Sの内腔全体にわたり拡がった開き状態にする。また、排気装置11の運転にてチャンバ1内を所定圧力に減圧し、ガス供給部3からチャンバ1内へ成膜原料ガスを導入するとともに、高周波電源23からマッチングボックス22を介して内部電極4にガスプラズマ化用の高周波電力を供給し、前記導入した原料ガスをプラズマ化する。このプラズマの下で物品Sの外表面に成膜が行われる。

【0048】前記成膜装置及び方法によると、前記中空物品Sの外表面に略沿った領域にプラズマシースを形成できるため、該表面に均一に又は略均一状に膜形成できる。また、図2は本発明に係る電極の他の例の概略構成を示す図である。この電極5は前記図1のプラズマCVD装置における内部電極4に代えて用いることができるもので、その直径が被成膜物品である中空物品Sの開口部S1の内径より小さい外筒体51及び外筒体51内に回転可能に支持された中心軸棒52を有している。また、可撓性を有するシート状電極部材53がその一端を中心軸棒52に接続されている。シート状電極部材53の幅(成膜時の設置状態での高さ)は中空物品Sの本体内に丁度収まる程度の高さである。また、外筒体51にはシート状電極部材53を通過させることができるスリット51aが設けられている。シート状電極部材53は中心軸棒52の巻き取り回転操作により該軸棒52に巻きとることができるとともに、中心軸棒52の繰り出し回転操作により外筒体51のスリット51aから物品Sの内腔に繰り出すことができる。

【0049】この電極5を図1のプラズマCVD装置における内部電極4に代えて用いて中空物品Sの外表面に膜形成するにあたっては、当初、シート状電極部材53を中心軸棒52に巻き取り外筒体51内部に収めた状態で、中空物品Sをその開口部S1から電極5を挿入するようにして該電極5に被せ、これに支持させる。次いで、シート状電極部材53を外筒体51のスリット51aを通して物品S内腔の内壁面に沿って繰り出し、この状態で成膜を行う。なお、高周波電源は中心軸棒52に接続される。

【0050】その他の動作は前記図1の装置を用いる場合と同様であり、中空物品Sの外表面に均一に又は略均一状に成膜できるという効果も同様である。また、図3は本発明に係る電極のさらに他の例の概略構成を示す図である。この電極6は前記図1のプラズマCVD装置における内部電極4に代えて用いることができるもので、ロッド形状の中心部材61及びその周囲に等中心角度間隔で連結されたここでは4枚の板状の開閉部材62からなる。中心部材61は被成膜物品である中空物品Sの開口部S1の内径より細いものであり、開閉部材62の長さ方向(成膜時の設置状態で被成膜物品の深さ方向)の幅は物品Sの本体内に丁度収まる程度のものである。

【0051】この電極6の開閉部材62は形状記憶合金からなり、記憶温度(高温)の母相状態で被成膜物品Sの内腔の略全体にわたり拡がった開き状態をとる。4枚の開閉部材62の中心部材61に接続された側の端とは異なる側の端部は中空物品S内に挿入されたときに該物品Sの内腔壁に沿うことができるように一方方向に若干折れ曲がっている。また、電極6は低温のマルテンサイト状態で、該開閉部材62を中心部材61の回りに巻き付けて閉じ状態に変形させることができる。電極6は閉じ状態で被成膜物品である中空物品Sの開口部S1を通すことができる縮小形状となる。

【0052】また、ここでは電極6の全体にわたり冷却又は加熱用流体の通路63が形成されており、これに図示を省略した流体循環装置から冷却又は加熱用流体を循環させることで該電極6の温度を制御できるようになっている。なお、流体通路63の他、ヒータやクーラを電極6の全体にわたり付設することで該電極の温度を制御することもできる。

【0053】なお成膜装置においては、高周波電源は中心部材61に接続される。この電極6を図1のプラズマCVD装置における内部電極4に代えて用いて物品Sの外表面に膜形成するにあたっては、当初、該電極6を冷却により又は所定温度(低温)に温度制御した流体の通路63への流通により冷却してマルテンサイト相状態で前記閉じ状態に変形させる。閉じ状態で被成膜中空物品Sをその開口部S1から電極6を挿入するようにして該電極6に被せ、これに支持させる。次いで、流体通路63に所定温度(高温)に温度制御した流体を流通させて開閉部材62を加熱して前記開き状態とした後、該開き状態を維持して成膜を行う。

【0054】なお、流体を用いた温度制御を行わなくてもプラズマCVD時の温度で母相状態となる形状記憶合金を用いる場合には、成膜中の温度制御を行わなくてもよい。その他の動作は前記図1の装置を用いる場合と同様であり、中空物品Sの外表面に均一に又は略均一状に成膜できるという効果も同様である。

【0055】また、図4は本発明に係る電極のさらに他の例の概略構成を示す図である。この電極7は前記図1のプラズマCVD装置における内部電極4に代えて用いることができるもので、ここでは導電性ゴムからなる袋状の電極71及び袋状電極71の開口部71'に挿入でき、開口部71'を塞ぐことができるだけの径を有するロッド形状の電極部材72からなる。成膜装置においては、電極部材72に電源が接続される。

【0056】この電極7を図1のプラズマCVD装置における内部電極4に代えて用いて物品Sの外表面に膜形成するにあたっては、該袋状電極71を被成膜物品である中空物品S内に挿入した後、内部に空気を入れて該物品Sの内腔の略全体にわたり膨らませた状態で、電極部材72で栓をする。この状態で成膜を行う。なお、この場合被成膜物品Sは別途設けた支持部材により支持する。なお、電極部材72に空気等の導入管を接続するようにしてもよい。

【0057】その他の動作は前記図1の装置を用いる場合と同様であり、中空物品Sの外表面に均一に又は略均一状に

成膜できるという効果も同様である。なお、ここでは導電性ゴムからなる袋状電極を用いたが、伸縮性を有しない導電性材料からなる袋状の電極であって折り畳んで物品S内部に挿入できるとともに、内部に空気等を入れることで物品Sの内腔の略全体にわたり膨らませることができるものを用いることもできる。また、袋状電極内部に入れる流動体は空気に限らず、気体、液体、物品Sの開口部S1を通すことができる大きさの固体粒子等のいずれであってもよい。また、袋状電極は導電性を有しないゴム等の袋の外表面に導電性膜を形成したもの又は導電性物質をコーティングしたもので構わない。

【0058】また、図5は本発明に係る電極のさらに他の例の概略構成を示す図である。この電極8は前記図1のプラズマCVD装置における内部電極4に代えて用いることができるもので、該物品Sの開口部S1を通すことができる大きさの導電性粒子81と物品Sの開口部S1から該物品S内部に挿入されるロッド形状の電極部材82からなる。

【0059】この電極8を図1のプラズマCVD装置における内部電極4に代えて用いて物品Sの外表面に膜形成するにあたっては、袋状のシートsを物品S内へ挿入しておいてこの袋状シートs内に導電性粒子81を入れて物品Sの内腔に満たす。なお、シートsを用いず導電性粒子81を直接物品S内に入れてもよい。また、電極部材82を物品Sの開口部S1からその内部に挿入する。電源は電極部材82に接続される。この状態で成膜を行う。なお、この場合図1のプラズマCVD装置による場合と異なり、別途設けた支持部材上に中空物品Sを載置して成膜を行い、粒子81が物品Sからこぼれないようにする。

【0060】その他の動作は前記図1の装置を用いる場合と同様であり、中空物品Sの外表面に均一に又は略均一状に成膜できるという効果も同様である。なお、ここでは導電性粒子を用いているが、これに代えて水銀のような常温で液体の導電性金属又は粘度の高い液体に導電性の粉を懸濁したもの等の導電性流体を用いてもよい。

【0061】また、図6は本発明にかかるプラズマCVD装置の他の例の概略構成を示す図である。この装置は、図1の装置において、高周波電源23に任意波形発生装置24が接続されたものである。その他の構成は図1の装置と同様であり、実質上同じ部品には同じ参照符号を付してある。この装置を用いて被成膜物品Sの外表面に膜形成するにあたっては、高周波電源23及び任意波形発生装置24により形成したパルス変調高周波電力をマッチングボックス22を介して内部電極4に供給することにより成膜原料ガスをプラズマ化する。

【0062】該パルス変調高周波電力は、13.56MHz以上の所定周波数の基本高周波電力に該所定周波数の1万分の1以上10分の1以下の範囲の変調周波数で変調を施した状態のものとする。また、デューティ比(オン時間/オン時間+オフ時間)は50%とする。その他の動作は、図1の装置を用いた成膜と同様である。図6の装置及びこの装置を用いた成膜によると、成膜原料ガスのプラズマ化のために供給する電力をこのようなパルス変調を施した高周波電力とすることにより、高密度のプラズマが得られ、これにより反応率が向上し、低温で成膜できる。また、このような変調を施すことにより、物品表面での反応が進み、膜密着性を向上させることができるとともに成膜速度を向上させることができる。

【0063】なお、このようにパルス変調高周波電力を用いるときも、図2～図5に示す内部電極を利用できる。次に、前記図1及び図6のプラズマCVD装置並びにこれらの装置の内部電極構造等に若干の変更を加えた装置を用いて、ポリエチレンテレフタレートからなる中空の被成膜物品の外表面にDLC膜を形成した実施例について説明する。

実施例1(図1の装置)

中空物品 材質 ポリエチレンテレフタレート 形状 円筒状本体(直径100mm×高さ80mm、厚み0.1mm)

円筒状開口部(直径40mm×高さ20mm、厚み0.1mm)

電極 材質 ステンレススチール 形状 中心部材(直径10mm×高さ120mm)

開き状態での最大径90mm成膜条件 成膜用原料ガス 水素( $H_2$ ) 20sccm メタン( $CH_4$ ) 20sccm 高周波電力

周波数13.56MHz、100W 成膜圧力 0.1Torr 成膜温度 室温 成膜時間 60min実施例2(図1の装置において電極4に代えて図3の電極6を備えた装置)

中空物品 実施例1と同様電極 材質 中心部材61 ステンレススチール SUS304 開閉部材62 Ti-Ni系合金、Cu-Zn-Al系合金 又はCu-Al-Ni系合金 形状 中心部材61(直径10mm×高さ120mm)

開閉部材62(高さ80mm)

開き状態での最大径90mm成膜条件 実施例1と同様実施例3(図1の装置において電極4に代えて図5の電極8を備え、導電性粒子81に代えて導電性流体を備えた装置)

中空物品 実施例1と同様電極 材質 電極部材82 ステンレススチール SUS304 導電性流体 水銀 形状 電極部材82(直径5mm)

成膜条件 実施例1と同様実施例4(図1の装置において電極4に代えて図5の電極8を備えた装置)

中空物品 実施例1と同様電極 材質 電極部材82 ステンレススチール SUS304 導電性流動物81 ステンレススチール SUS304 形状 電極部材82(直径5mm)

導電性流動物81(直径5mmの球状粒子)

成膜条件 実施例1と同様実施例5(図1の装置において電極4に代えて図4の電極7を備えた装置)

中空物品 実施例1と同様電極 材質 電極部材72 ステンレススチール SUS304 袋状電極71 カーボンブラックを配合した導電性ゴム又はシリコンゴム若しくはEPDMからなる袋 表面にイオン蒸着薄膜形成(IVD)法でCu、Ni若しくはAgからなる膜を形成したもの 電極部材72は内部へ空気を入れて袋を膨張させ、袋状電極71の入口部分を内側へ折り返して導電性膜に接するように挿着した。

成膜条件 実施例1と同様実施例6(図1の装置において電極4に代えて図5の電極8を備えた装置)

前記実施例4において、成膜原料ガスとしてメタン( $CH_4$ )(20sccm)及びテトラフルオロエタン( $C_2F_6$ )(20sccm)

を用いた他は、実施例4と同様にして物品Sの外表面にDLC膜を形成した。

実施例7(図6の装置において電極4に代えて図5の電極8を備えた装置)

前記実施例4において、ガスプラズマ化用高周波電力として、周波数13.56MHz(100W)の基本高周波電力に変調周波数1kHz、デューティ比50%でパルス変調を施した状態の高周波電力を用いた他は、実施例4と同様にして物品Sの外表面にDLC膜を形成した。

実施例8(図6の装置において電極4に代えて図5の電極8を備えた装置)

前記実施例4において、ガスプラズマ化用高周波電力として、周波数13.56MHz(100W)の基本高周波電力に変調周波数1kHz、デューティ比50%でパルス変調を施した高周波電力を用い、また成膜原料ガスとしてメタン( $\text{CH}_4$ ) (20sccm)及びテトラフルオロエタン( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) (20sccm)を用いた他は、実施例4と同様にして物品Sの外表面にDLC膜を形成した。

【0064】すなわち、前記実施例6において、ガスプラズマ化用高周波電力として、周波数13.56MHz(100W)の基本高周波電力に変調周波数1kHz、デューティ比50%でパルス変調を施した高周波電力を用いた他は、実施例6と同様にして物品Sの外表面にDLC膜を形成した。さらに換言すれば、前記実施例7において、成膜原料ガスとしてメタン( $\text{CH}_4$ ) (20sccm)及びテトラフルオロエタン( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) (20sccm)を用いた他は、実施例7と同様にして物品Sの外表面にDLC膜を形成した。

比較例(図9の装置)

直径35mm、高さ120mmのステンレススチールからなるロッド形状の内部電極21を備えた図9のプラズマCVD装置を用いて、前記実施例1と同じ成膜条件で同じ中空物品Sの外表面にDLC膜を形成しようとしたところ、膜形成は不可能であった。

【0065】この結果、本発明の電極を備えたプラズマCVD装置を用いることにより、開口部の径に比して本体の径が大きい電気絶縁性材料からなる中空物品の外表面への成膜が可能になったことが分かる。次に、前記実施例1～6により得られた各DLC膜被覆物品及び前記比較例の操作を終えた物品について、それぞれ膜厚均一性、膜密着性、硬度、ガスバリア性を評価した。また、前記各例について成膜速度も算出した。また、前記実施例4、6、7及び8により得られた各DLC膜被覆物品について潤滑性を評価した。

【0066】膜厚均一性は、被成膜物品の本体部分の高さ方向の両端から10mmずつ内側に入った各点の間を5等分した4点での膜厚を段差計を用いて測定し、そのばらつきを求めることで評価した。膜密着性は、前記各例と同条件で直径4インチのシリコンウエハに成膜したものについて成膜前後の撓みをレーザ変位計を用いて測定することで膜応力を測定し、膜応力が小さいほど密着性が良いとして評価した。硬度は0.5gヌープ硬度を測定することで評価した。ガスバリア性はMocon社製ガス透過測定装置を用い、25℃の温度下で、膜被覆中空物品の内側の酸素濃度を10.0%とし外側の酸素濃度を0%として酸素の透過速度を測定することで評価した。潤滑性は、膜又は物品表面に先端曲率R18mmのアルミニウムからなるピン状物品の先端部を当接させ、且つ、該ピン状物品に10gの荷重をかけた状態でこのピンを20mm/secの速度で移動させたときの値を測定した。結果を次の表1及び表2に示す。

表1 成膜速度 膜厚分布 膜応力 ヌープ硬度 酸素透過率 (nm/min) (%) (dyne/cm<sup>2</sup>) (KNH) (cc/cm<sup>2</sup>/day) 実施例1 15 ± 8 3 × 10<sup>9</sup> 30 1.5 実施例2 16 ± 6 以下 3 × 10<sup>9</sup> 30 1.5 実施例3 20 ± 5 以下 3 × 10<sup>9</sup> 30 1.3 実施例4 18 ± 6 以下 3 × 10<sup>9</sup> 30 1.5 実施例5 16 ± 7 以下 3 × 10<sup>9</sup> 30 1.5 実施例6 32 ± 6 以下 1 × 10<sup>9</sup> 15 0.

表2

	摩擦係数
実施例4	0.2
実施例6	0.15
実施例7	0.1
実施例8	0.05

7 比較例 — — — 14

表1の結果、DLC膜を形成した実施例1～6の物品では膜形成不可能であった比較例に比べて酸素透過率が大きく減少し、ガスバリア性が非常に向上したことが分かる。また、実施例4において成膜原料ガスとしてフッ化炭素ガスを追加して用いた実施例6では、成膜速度が向上し、膜応力が減少し、酸素透過率が低下したことが分かる。DLC膜形成において、成膜原料ガスとして炭化水素化合物ガスに加えてフッ化炭素化合物ガスを用いることにより成膜速度、膜密着性及びガスバリア性が向上することが分かる。

【0067】また表2の結果、実施例4において成膜原料ガスとして炭化水素化合物ガスに加えてフッ化炭素化合物ガスをを用いた実施例6によるDLC膜被覆物品ではアルミニウム材との摩擦係数が減少し、潤滑性が向上したことが分かる。また、実施例4においてガスプラズマ化用高周波電力としてパルス変調高周波電力を用いた実施例7によるDLC膜被覆物品でも潤滑性が向上したことが分かる。さらに、実施例4において成膜原料ガスとして炭化水素化合物ガスに加えてフッ化炭素化合物ガスをを用いるとともに、ガスプラズマ化用高周波電力としてパルス変調高周波電力を用いた実施例8によるDLC膜被覆物品では実施例6、7による物品よりさらに潤滑性が向上したことが分かる。

【0068】次に、図1の装置において電極4に代えて図5の電極8を備えた装置を用いたDLC膜形成において、ガスプラズマ化用電力として周波数13.56MHzの基本高周波電力に0.1kHz～100kHz(基本高周波電力の周波数の約10万分の1～100分の1)の範囲の変調周波数でパルス変調を施した状態の高周波電力を用い、変調周波数の変化に伴う成膜速度及びアルミニウム材との摩擦係数の変化を検討した。結果を図7に示す。

【0069】この結果、前記変調周波数の範囲では変調周波数を高くするほど成膜速度が向上したことが分かる。なお、変調を施さない場合の成膜速度は10nm/minであり、変調周波数を1kHz(基本高周波電力の周波数の約1万分の1)程度以上とすることが好ましいことが分かる。また、アルミニウム材との摩擦係数については、変調を施さない場合が0.2であるのに対して変調周波数1kHz～100kHz(基本高周波電力の周波数の約1万分の1～100分の1)で0.1となり、摩擦係数が低下し、潤滑性が向上したことが分かる。なお、変調周波数0.1kHz(基本高周波電力の周波数の約10万分の1)では摩擦係数は0.2であり、向上しなかったことが分かる。

【0070】次に、実施例6において、成膜原料ガス中のテトラフルオロエチレンの混合比率( $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{F}_6$ ) (重量比)を0～1の範囲で変化させて成膜を行い、成膜速度を測定した。結果を図8に示す。この結果、メタンガスのみの場合に比べてテトラフルオロエチレンを混合することによりその混合比率が80%以下の範囲で成膜速度が向上

したことが分かる。また、これ以上テトラフルオロエチレンの混合比率を高くすると却って成膜速度が低下したことも分かる。

【0071】

【発明の効果】以上のように本発明によると、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD法、プラズマCVD装置並びにかかる方法及び装置に用いることができる電極であって、該物品の形状にかかわらずその外表面に均一に又は略均一状に成膜できるプラズマCVD法、プラズマCVD装置並びにかかる方法及び装置に用いることができる電極をそれぞれ提供することができる。

【0072】また、本発明によると、開口部を有する中空物品の外表面に成膜するプラズマCVD法、プラズマCVD装置並びにかかる方法及び装置に用いることができる電極であって、生産性良く成膜できるプラズマCVD法、プラズマCVD装置並びにかかる方法及び装置に用いることができる電極をそれぞれ提供することができる。

## 図の説明

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るプラズマCVD装置の1例の概略構成を示す図である。

【図2】本発明に係る電極の他の例の概略構成を示す図である。

【図3】本発明に係る電極のさらに他の例の概略構成を示す図である。

【図4】本発明に係る電極のさらに他の例の概略構成を示す図である。

【図5】本発明に係る電極のさらに他の例の概略構成を示す図である。

【図6】本発明に係るプラズマCVD装置の他の例の概略構成を示す図である。

【図7】本発明方法におけるガスプラズマ化用のパルス変調高周波電力の変調周波数と成膜速度の関係の1例及び該変調周波数とアルミニウム材との摩擦係数との関係の1例のそれぞれを示す図である。

【図8】本発明方法により炭素膜を形成する場合の成膜原料ガス中のフッ化炭素ガスの混合比率と成膜速度との関係の1例を示す図である。

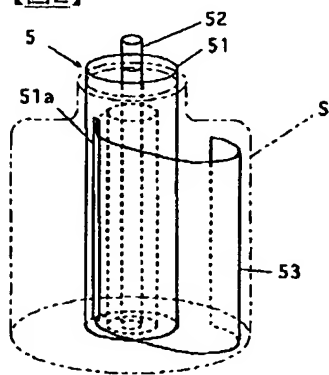
【図9】中空物品の外表面に成膜できる従来のプラズマCVD装置の例の概略構成を示す図である。

### 【符号の説明】

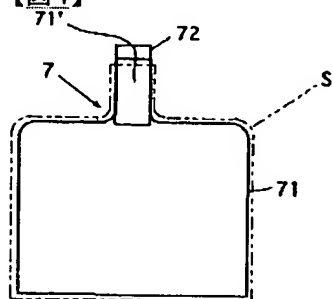
- 1 真空チャンバ
- 11 排気装置
- 21 内部電極
- 21' 支持部材
- 22 マッチングボックス
- 23 高周波電源
- 24 任意波形発生装置
- 3 成膜原料ガス供給部
- 4、5、6、7、8 内部電極
- 41 中心部材
- 42、42' 開閉部材
- 43、43' リング部材
- 44、44'、47 連結部材
- 45 駆動部材
- 46、46' 固定部材
- 48 ストップ装置
- 51 外筒体
- 51a スリット
- 52 中心軸棒
- 53 シート状電極部材
- 61 中心部材
- 62 開閉部材
- 63 温度制御用流体通路
- 71 袋状電極
- 71' 開口部
- 72 電極部材
- 81 導電性粒子
- 82 電極部材
- s 袋状シート
- S 中空物品(被成膜物品)
- S1 物品Sの外表面

図面

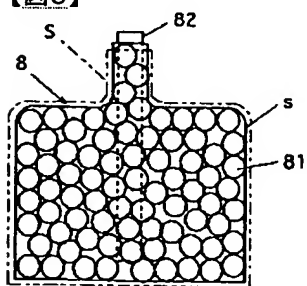
【図2】



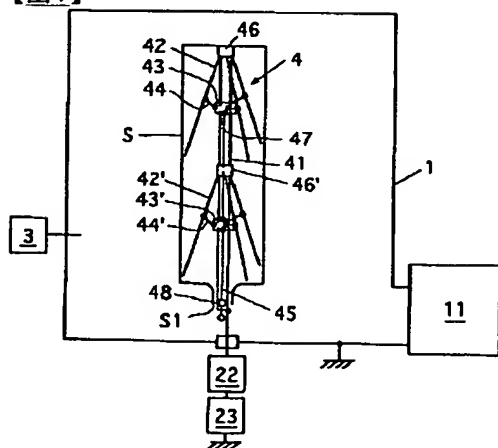
【図4】



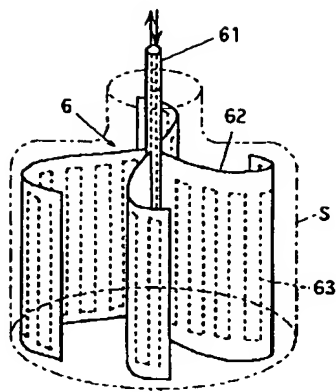
【図5】



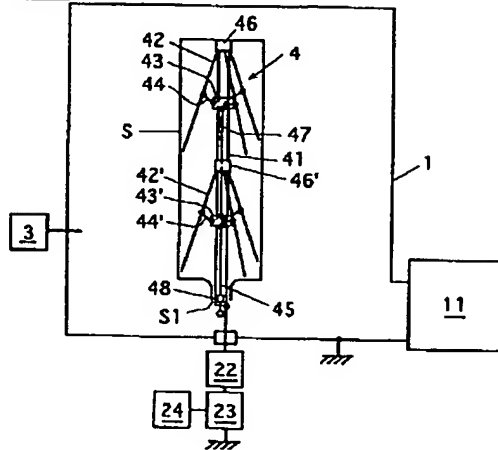
【図1】



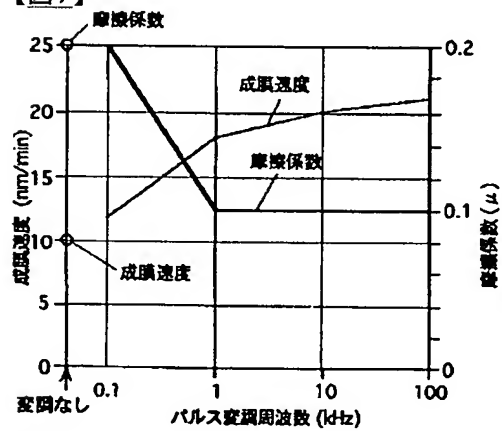
【図3】



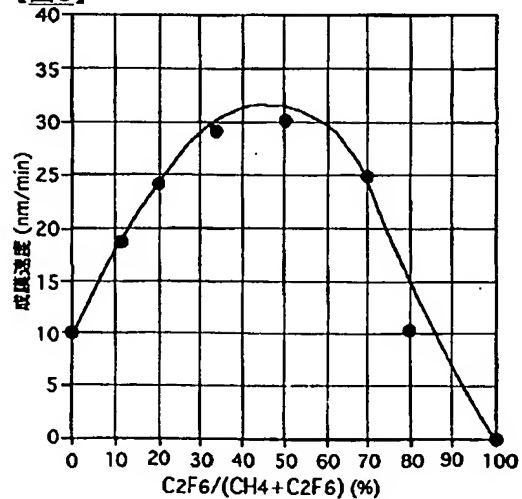
【図6】



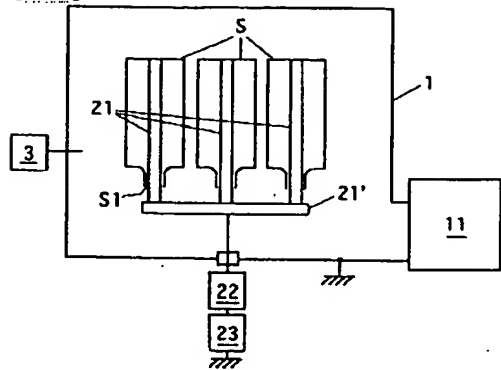
【図7】



【図8】



【図9】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成13年3月13日(2001. 3. 13)

【公開番号】特開平11-246974

【公開日】平成11年9月14日(1999. 9. 14)

【年通号数】公開特許公報11-2470

【出願番号】特願平10-53659

【国際特許分類第7版】

C23C 16/50

【FI】

C23C 16/50

【手続補正書】

【提出日】平成11年10月28日(1999. 10. 28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】前記内部電極として開閉操作可能なものを用い、前記物品への成膜にあたり、該内部電極を閉じ状態とすることで前記縮小形状として該物品の開口部から該物品内腔に挿入した後、開き状態とすることで前記拡大形状として該物品内に設置し、該内部電極と前記外部電極間に前記ガスプラズマ化用電力を供給して該物品の外表面に成膜する請求項1記載のプラズマCVD法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開平8-53117号公報が教えるプラズマCVD法及び装置によると、容器内表面に炭素膜を形成するため他物品との接触による損傷防止効果は得られない。また、前記図9のプラズマCVD装置を用いた成膜では、高周波電力が供給される内部電極が被成膜物品の開口部の内径より細いロッド状のものであるため、物品壁を介して該内部電極の周囲に形成されるプラズマシースが、被成膜物品の形状によってはその外表面の形状に沿ったものにならず、該外表面に均一に成膜を行い難い場合がある。なお、真空チャンバ内全体に放電を生じさせるため、排気効率が悪いとともに成膜原料ガスを多量に必要とし、これらのことから生産性が悪いという難点もある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1は本発明に係るプラズマCVD装置の1例の概略構成を示す図である。この装置は、前記図9の装置において、支持部材21'上に立設されたロッド状内部電極21に代えて、傘骨形状の内部電極4を備えたものである。傘骨形状の内部電極4は、ロッド形状の中心部材41を有し、中心部材41の、成膜時に被成膜中空物品Sの底部に位置する先端部及び中央部には、リング状の固定部材46及び46'が嵌められて固定されている。中心部材41上の固定部材46及び46'のそれぞれに対して物品S開口部S1寄りの部位にはリング部材43及び43'が摺動可能に嵌められている。固定部材46及び46'にはここでは複数本の棒状或いは帯状の開閉部材42及び42'の各一端が等中心角度間隔で回動可能に連結されている。また、開閉部材42及び42'の前記一端から離れた部位にはそれぞれ細い棒状の連結部材44及び44'の一端が回動可能に連結されている。さらに、連結部材44及び44'の他端はリング部材43及び43'に回動可能に連結されている。また、中心部材41に外嵌されたリング部材43及び43'は連結部材47により互いに連結されている。また、物品Sの開口部S1寄りのリング部材43'には駆動部材45が連結されており、該部材45を中心部材41に沿って動かすことでリング部材43及び43'を中心部材41に沿って摺動させることができるようになっている。駆動部材45を図中上方に動かすことで開閉部材42及び42'を開き状態とすることができる。また、駆動部材45を図中下方に動かすことで開閉部材42及び42'を閉じ状態とすることができる。この開き状態、閉じ状態のいずれにおいてもストッパ装置48にて駆動部材45を中心部材41に固定できる。ストッパ装置48は中心部材41上に設けられたクリップ式のものである。

るが、これに限定されない。電極4は閉じ状態で中空物品Sの開口部S1を通過させることができる形状となる。また、開き状態で中空物品Sの内腔の略全体にわたり拡がった形状となる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】なお、このようにパルス変調高周波電力を用いるときも、図2～図5に示す内部電極を利用できる。次に、前記図1及び図6のプラズマCVD装置並びにこれらの装置の内部電極構造等に若干の変更を加えた装置を用いて、ポリエチレンテレフタレートからなる中空の被成膜物品の外表面にDLC膜を形成した実施例について説明する。

実施例1(図1の装置)

中空物品 材質 ポリエチレンテレフタレート

形状 円筒状本体(直径100mm×高さ80mm、厚み0.1mm)

円筒状開口部(直径40mm×高さ20mm、厚み0.1mm)

電極 材質 ステンレススチール

形状 中心部材(直径10mm×高さ120mm)

開き状態での最大径90mm

成膜条件

成膜用原料ガス 水素( $H_2$ ) 20sccm

メタン( $CH_4$ ) 20sccm

高周波電力 周波数13.56MHz、100W

成膜圧力 0.1Torr

成膜温度 室温

成膜時間 60min

実施例2(図1の装置において電極4に代えて図3の電極6を備えた装置)

中空物品 実施例1と同様

電極 材質 中心部材61 ステンレススチール SUS304

開閉部材62 Ti-Ni系合金、Cu-Zn-Al系合金

又はCu-Al-Ni系合金

形状 中心部材61(直径10mm×高さ120mm)

開閉部材62(高さ略80mm)

開き状態での最大径90mm

成膜条件

実施例1と同様

実施例3(図1の装置において電極4に代えて図5の電極8を備え、導電性粒子81に代えて導電性流体を備えた装置)

中空物品 実施例1と同様

電極 材質 電極部材82 ステンレススチール SUS304

導電性流体 水銀

形状 電極部材82(直径5mm)

成膜条件

実施例1と同様

実施例4(図1の装置において電極4に代えて図5の電極8を備えた装置)

中空物品 実施例1と同様

電極 材質 電極部材82 ステンレススチール SUS304

導電性流動物81 ステンレススチール SUS304

形状 電極部材82(直径5mm)

導電性流動物81(直径5mmの球状粒子)

成膜条件

実施例1と同様

実施例5(図1の装置において電極4に代えて図4の電極7を備えた装置)

中空物品 実施例1と同様

電極 材質 電極部材72 ステンレススチール SUS304

袋状電極71 カーボンブラックを配合した導電性ゴム又は

シリコーンゴム若しくはEPDMからなる袋

表面にイオン蒸着薄膜形成(IVD)法でC

u、Ni若しくはAgからなる膜を形成した

もの

電極部材72は、袋状電極内部へ空気を入れて袋を膨張させ、袋状

電極71の入口部分を内側へ折り返して導電性膜に接するように挿

着した。

成膜条件

実施例1と同様

実施例6(図1の装置において電極4に代えて図5の電極8を備えた装置)

前記実施例4において、成膜原料ガスとしてメタン( $\text{CH}_4$ ) (20sccm) 及び ヘキサフルオロエタン( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) (20sccm)

を用いた他は、実施例4と同様にして物品Sの外表面にDLC膜を形成した。

実施例7(図6の装置において電極4に代えて図5の電極8を備えた装置)

前記実施例4において、ガスプラズマ化用高周波電力として、周波数13.56MHz(100W)の基本高周波電力に変調周波数1kHz、デューティ比50%でパルス変調を施した状態の高周波電力を用いた他は、実施例4と同様にして物品Sの外表面にDLC膜を形成した。

実施例8(図6の装置において電極4に代えて図5の電極8を備えた装置)

前記実施例4において、ガスプラズマ化用高周波電力として、周波数13.56MHz(100W)の基本高周波電力に変調周波数1kHz、デューティ比50%でパルス変調を施した高周波電力を用い、また成膜原料ガスとしてメタン( $\text{CH}_4$ ) (20sccm) 及び ヘキサフルオロエタン( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) (20sccm)を用いた他は、実施例4と同様にして物品Sの外表面にDLC膜を形成した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】すなわち、実施例8では、前記実施例6において、ガスプラズマ化用高周波電力として、周波数13.56MHz(100W)の基本高周波電力に変調周波数1kHz、デューティ比50%でパルス変調を施した高周波電力を用いた他は、実施例6と同様にして物品Sの外表面にDLC膜を形成した。さらに換言すれば、前記実施例7において、成膜原料ガスとしてメタン( $\text{CH}_4$ ) (20sccm) 及び ヘキサフルオロエタン( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) (20sccm)を用いた他は、実施例7と同様にして物品Sの外表面にDLC膜を形成した。

比較例(図9の装置)

直径35mm、高さ120mmのステンレススチールからなるロッド形状の内部電極21を備えた図9のプラズマCVD装置を用いて、前記実施例1と同じ成膜条件で同じ中空物品Sの外表面にDLC膜を形成しようとしたところ、膜形成は不可能であった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正内容】

【0070】次に、実施例6において、成膜原料ガス中のヘキサフルオロエタンの混合比率( $\text{C}_2\text{F}_6 / \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{F}_6$ ) (重量比)を0~1の範囲で変化させて成膜を行い、成膜速度を測定した。結果を図8に示す。この結果、メタンガスのみの場合に比べてヘキサフルオロエタンを混合することによりその混合比率が80%以下の範囲で成膜速度が向上したことが分かる。また、これ以上ヘキサフルオロエタンの混合比率を高くすると却って成膜速度が低下したことも分かる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

